

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# Anionic surfactants having improved solubility - prepd. by mixing with hydrophobic structure breaker and opt. polymeric solidifying agent

Patent Number : **DE4303211**

International patents classification : C11D-001/02 C11D-001/14 C11D-001/83 C11D-001/831 C11D-003/16 C11D-003/22 C11D-003/37 C11D-011/00

## • Abstract :

DE4303211 A Anionic surfactants (A) having improved solubility, prepd. by processing low solubility anionic surfactants from e.g. alkyl benzene sulphonates, sulphonated fatty acids, fatty alcohol (ether) sulphates, monoglyceride (ether) sulphates, fatty acid (amide) ether sulphates, amide soaps, ether carboxylic acids, isethionates, alkyl oligoglucoside sulphates or alkyl (ether) phosphates, with a hydrophobic structure breaker and opt. a polymeric solidifying agent by known methods to give a powder or moulded prod. Also claimed is the prepn of anionic (A).  
The low sol. anionic surfactants are pref. fatty alcohol sulphates of formula  $R1OSO3X$  (I) wherein  $R1 = 12-22C$  alk(en)yl, pref. 16-18C alkyl; and  $X =$  alkali(ne earth) metal, (alkyl) ammonium, alkanolammonium or glucammonium, pref. sodium.  
USE/ADVANTAGE - (A) are useful as raw materials for the prepn. of satd. washing, rinsing or cleaning agents (claimed). (A) are readily soluble in cold water and prepd. by a relatively cheap process. (Dwg.0/0)  
EP-682690 B Anionic surfactants having an improved dissolving rate which are obtainable by processing poorly soluble fatty alcohol sulfates corresponding to formula (I):  $R1OSO3X$  (I) in which  $R1$  is an alkyl and/or alkenyl radical containing 12 to 22 carbon atoms and  $X$  is an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium, together with a hydrophobic structure breaker selected from the group of fatty alcohols and/or fatty alcohol polyglycol ethers corresponding to formula (II):  $R2O-(CH2(Me)CHO)n(CH2CH2O)mH$  (II) in which  $R2$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical containing 8 to 18 carbon atoms and 0, 1, 2 or 3 double bonds,  $n = 0$  or a number of 1 to 3 and  $m = 0$  or a number of 1 to 10, and a polyethylene glycol ether having an average molecular weight of 12,000 to 500,000 as polymeric solidifying agent by methods known per se to form a powder or a particulate material. (Dwg.0/0)  
DE4303211 C Anionic surfactants (A) having improved solubility, prepd. by processing low solubility anionic surfactants from e.g. alkyl benzene sulphonates, sulphonated fatty acids, fatty alcohol (ether) sulphates, monoglyceride (ether) sulphates, fatty acid (amide) ether sulphates, amide soaps, ether carboxylic acids, isethionates, alkyl oligoglucoside sulphates or alkyl (ether) phosphates, with a hydrophobic structure breaker and opt. a polymeric solidifying agent by known methods to give a powder or moulded prod. Also claimed is the prepn of anionic (A).  
The low sol. anionic surfactants are pref. fatty alcohol sulphates of formula  $R1OSO3X$  (I) wherein  $R1 = 12-22C$  alk(en)yl, pref. 16-18C alkyl; and  $X =$  alkali(ne earth) metal, (alkyl) ammonium, alkanolammonium or glucammonium, pref. sodium.  
USE/ADVANTAGE - (A) are useful as raw materials for the prepn. of satd. washing, rinsing or cleaning agents (claimed). (A) are readily soluble in cold water and prepd. by a relatively cheap process. (Dwg.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : DE4303211 A1 19940811 DW1994-31 C11D-001/02 13p \* AP: 1993DE-4303211 19930204  
WO9418291 A1 19940818 DW1994-34 C11D-001/02 Ger 47p  
AP: 1994WO-EP00207 19940126 DSNW: JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
EP-682690 A1 19951122 DW1995-51 C11D-001/02 Ger FD:  
Based on WO9418291 AP: 1994EP-0906150 19940126; 1994WO-EP00207 19940126 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL  
DE4303211 C2 19960515 DW1996-24 C11D-001/14 10p AP:  
1993DE-4303211 19930204  
JP08506366 W 19960709 DW1996-50 C11D-001/02 30p FD:  
Based on WO9418291 AP: 1994JP-0517587 19940126; 1994WO-EP00207 19940126  
EP-682690 B1 19970709 DW1997-32 C11D-001/02 Ger 13p FD:  
Based on WO9418291 AP: 1994EP-0906150 19940126; 1994WO-EP00207 19940126 DSR: DE ES FR GB IT  
DE59403312 G 19970814 DW1997-38 C11D-001/02 FD: Based  
on EP-682690; Based on WO9418291 AP: 1994DE-5003312  
19940126; 1994EP-0906150 19940126; 1994WO-EP00207  
19940126  
ES2105639 T3 19971016 DW1997-48 C11D-001/02 FD: Based  
on EP-682690 AP: 1994EP-0906150 19940126  
Priority n° : 1993DE-4303211 19930204  
Covered countries : 19  
Publications count : 8  
Cited patents : EP-208534; EP-352892; US3803285

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : KISCHKEL D; KRONEN T; NEUSS M;  
PAWELCZYK H; SCHMID K; SYLDATH A; KROHNEN T

## • Accession codes :

Accession N° : 1994-249972 [31]  
Sec. Acc. n° CPI : C1994-113717

## • Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A A12-  
W12B D11-A01 D11-D01 D11-D03 E05-  
G09C E05-G09D E07-A02D E07-A02H  
E10-A09A E10-A09B1 E10-A09B4 E10-  
A09B5 E10-A09B8 E10-B02D8 E10-  
C04D3 E10-E04K E10-E04M3 E10-E04M4  
E10-F02C E10-G02G2 E10-G02H2 E10-

## • Update codes :

Basic update code : 1994-31  
Equiv. update code : 1994-34; 1995-51;  
1996-24; 1997-32; 1997-38; 1997-48

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

H01E  
Derwent Classes : A97 D25 E19

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 03 211 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 03 211.7  
㉑ Anmeldetag: 4. 2. 93  
㉒ Offenlegungstag: 11. 8. 94

㉓ Int. Cl. 5:  
**C11D 1/02**  
C11D 1/83  
C11D 3/37  
C11D 11/00  
// (C11D 1/02, 1:22,  
1:14, 1:16, 1:28, 1:29,  
1:06, 1:10, 1:34) (C11D  
1/02, 1:66, 1:72, 1:68,  
3:37, 3:18) C11D 17/00

DE 43 03 211 A 1

㉔ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:  
Schmid, Karl, Dr., 40822 Mettmann, DE; Syldath,  
Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Neuß, Michael,  
Dr., 50997 Köln, DE; Kischkel, Ditmar, 40789  
Monheim, DE; Kronen, Thomas, 40589 Düsseldorf,  
DE; Pawelczyk, Hubert, Dr., 40229 Düsseldorf, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Anionische Tenside mit verbesserter Löslichkeit

㉗ Anionische Tenside mit verbesserter Löslichkeit werden erhalten, indem man anionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten,  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird, zusammen mit einem hydrophoben Strukturbrecher und gegebenenfalls einem polymeren Verfestigungsmittel in an sich bekannter Weise zu einem Pulver verarbeitet oder in stückige Form bringt. Die Produkte zeigen eine ausgezeichnete Kaltwasserlöslichkeit und eignen sich zur Herstellung von festen oberflächenaktiven Mitteln.

DE 43 03 211 A 1

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft anionische Tenside mit verbesserter Löslichkeit, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man schwerlösliche Tenside zusammen mit hydrophoben Strukturbrechern und gegebenenfalls polymeren Verfestigungsmitteln zu festen, leicht wasserlöslichen Produkten verarbeitet, feste oberflächenaktive Mittel, die diese anionischen Tenside enthalten sowie die Verwendung der anionischen Tenside zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

### Stand der Technik

Anionische Tenside stellen wichtige Bestandteile von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln dar. Im Gegensatz zu nichtionischen Tensiden, die ein inverses Löslichkeitsverhalten aufweisen und infolge von Wasserstoffbrückenbindungen in kaltem Wasser besser löslich sind, als in warmen, verhalten sich anionische Tenside konventionell, d. h. ihre Löslichkeit nimmt bis zum Erreichen des Löslichkeitsproduktes mehr oder minder linear mit der Temperatur zu. Für technische Anwendungen — beispielsweise im Hinblick auf das Einspülvermögen während des Waschprozesses — besteht jedoch ein Bedürfnis nach anionischen Tensiden, die gerade auch in kaltem Wasser eine ausreichende Löslichkeit besitzen.

In der Vergangenheit hat es nicht an Ansätzen gefehlt, das Problem der mangelhaften Kaltwasserlöslichkeit von anionischen Tensiden, insbesondere von Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfaten und  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, zu verbessern. Dabei wurden im wesentlichen zwei Konzepte verfolgt, nämlich

- a) die Mitverwendung von Hydrotropen und
- b) die Oberflächenvergrößerung des Tensidkorns.

Zu den bekanntesten Hydrotropen gehören zweifellos die kurzkettigen Alkylarylsulfonate, wie beispielsweise Toluol-, Xylol oder Cumolsulfonat. Sie eignen sich beispielsweise als Lösungsvermittler für anionische und nichtionische Tenside bei der Herstellung von flüssigen Waschmitteln. Die verbesserte Löslichkeit ist wahrscheinlich auf eine vorteilhafte Mischmicellbildung zurückzuführen. In diesem Zusammenhang sei auf die Übersicht von H. Stache in Fette, Seifen, Anstrichmitt. 71, 381 (1969) verwiesen.

Die Verbesserung der Kaltwasserlöslichkeit, insbesondere von Fettalkoholsulfaten, wird jedoch üblicherweise erreicht, indem man ihnen als Hydrotrope Tenside mit hohen HLB-Werten, beispielsweise hochethoxylierte Polyglycolether (Talgalkohol-40 EO-Addukt) oder ähnliche zusetzt. Die auf diesem Wege erzielbaren Auflösungsgeschwindigkeiten insbesondere bei Fettalkoholsulfaten sind jedoch für eine Vielzahl von technischen Anwendungen nachwievor unbefriedigend.

Ein ganz anderer Ansatz zur Verbesserung der Löslichkeit von anionischen Tensiden wird in der Deutschen Patentanmeldung DE-A1-40 30 688 (Henkel) beschrieben. Hier wird vorgeschlagen, wäßrige Tensidpasten mit Hilfe von heißem Wasserdampf zu trocknen. Durch Kondensation des Heißdampfes auf dem kühleren Einsatzgut und Abgabe der Kondensationswärme an das zu trocknende Gut findet eine spontane Aufwärmung der Tensidtröpfchen auf die Siedetemperatur des Wassers statt. Als Folge, bilden sich beim Entweichen des Wassers im Tensidkorn eine Vielzahl feiner Kanäle. Die auf diese Weise resultierende hohe innere Oberfläche führt — beispielsweise im Vergleich zu konventionell sprühgetrockneten Produkten — zu einer wesentlich verbesserten Auflösungsgeschwindigkeit. Gleichwohl besteht der Nachteil, daß das beschriebene Verfahren mit einem hohen technischen Aufwand verbunden ist.

Auf weitere Verfahrensentwicklungen, die die Herstellung von festen anionischen Tensiden betreffen, sei an dieser Stelle nur am Rande verwiesen. So sind beispielsweise aus der Internationalen Patentanmeldung WO 92/09676 (Henkel) feste Waschmittel bekannt, die man erhält, indem man wäßrige Alkylsulfat-Pasten mit Soda und Zeolithen behandelt und anschließend extrudiert. Über die Auflösungsgeschwindigkeit der Feststoffe geht aus der Schrift nichts hervor.

Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, anionische Tenside bereitzustellen, die auch in kaltem Wasser leichtlöslich sind und deren Herstellung frei von den geschilderten Nachteilen ist.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind anionische Tenside mit verbesserter Löslichkeit, dadurch erhältlich, daß man schwerlösliche anionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten,  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl-(ether)phosphaten gebildet wird, zusammen mit einem hydrophoben Strukturbrecher und gegebenenfalls einem polymeren Verfestigungsmittel in an sich bekannter Weise zu einem Pulver verarbeitet oder in stückige Form bringt.

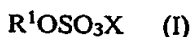
Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen anionischen Tenside, die einen Gehalt an hydrophoben Strukturbrechern aufweisen, gegenüber konventionellen Produkten durch eine besonders vorteilhafte Auflösungsgeschwindigkeit auszeichnen. Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß übliche



Herstellverfahren nicht in der Lage sind, anionische Tenside mit einer für eine gute Löslichkeit erforderlichen minimalen Korngröße herzustellen. Umgekehrt formuliert, sind handelsübliche Tenside zu grobkörnig, um ausreichend löslich zu sein. Ein weiteres Problem besteht ferner darin, daß selbst feinteilige Pulver bei der Verfestigung, z. B. durch Extrusion, wieder zu grobkörnigem und daher wenig wasserlöslichem Material verdichtet werden.

Das erfinderische Konzept besteht nun darin, das Anionensidkorn durch Einführung eines hydrophoben Strukturbrechers nachträglich zu strukturieren und auf diesem Wege innerhalb des Korns Anionensidzonen zu erzeugen, die durch den hydrophoben Zusatzstoff von einander getrennt sind. In der Folge entsteht aus dem konventionellen Grobkorn, gewissermaßen dem "Einkristall", ein Konglomerat von Feinkörnern, die durch die hydrophoben Strukturbrecher separiert werden und somit selbst nach mechanischer Verdichtung eine erheblich verbesserte Löslichkeit aufweisen. Dieser Ansatz zur Lösung des Problems ist grundsätzlich von den bekannten Wegen verschieden. Insbesondere stellt er eine Umkehr des Prinzips dar, schwerlöslichen Tensiden hydrophilisierende Stoffe zuzusetzen.

Im Hinblick auf eine hohe Auflösegeschwindigkeit hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das der Erfindung zugrundeliegende Prinzip auf schwerlösliche anionische Tenside vom Typ der Fettalkoholsulfate anzuwenden, die der Formel (I) folgen,



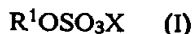
in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anionischer Tenside mit verbesserter Löslichkeit, bei dem man schwerlösliche anionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten,  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird, zusammen mit einem hydrophoben Strukturbrecher und gegebenenfalls einem polymeren Verfestigungsmittel in an sich bekannter Weise zu einem Pulver verarbeitet oder in stückige Form bringt.

#### Schwerlösliche anionische Tenside

Bei den genannten anionischen Tenside handelt es sich ausnahmslos um bekannte Stoffe. Zu ihrer Herstellung sei auf die einschlägigen Standardwerke beispielsweise J. Falbe (ed.) "Surfactants in consumer products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54—85 oder J. Falbe, U. Hasseroth, "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladitive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 126—139 verwiesen. Oberflächenaktive Substanzen dieser Art zeigen eine mehr oder minder schlechte Kaltwasserlöslichkeit. Werden sie beispielsweise in Waschmittelrezepturen eingesetzt, treten Probleme beim Einspülvorgang in der Waschmaschine auf. Im besonderem trifft dies für Alkylbenzolsulfonate (Dodecylbenzolsulfonate),  $\alpha$ -Methylestersulfonate und vor allem Fettalkoholsulfate zu, die daher stellvertretend für die anderen genannten Species im Vordergrund dieser Patentanmeldung stehen sollen.

Fettalkoholsulfate werden üblicherweise durch Sulfatierung von Alkoholen mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure und nachfolgende Neutralisation mit Basen hergestellt. Sie folgen der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

Typische Beispiele sind die Sulfate von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden Fettalkoholsulfate der Formel (I) eingesetzt, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Natrium steht; das bevorzugte Fettalkoholsulfat ist daher ein Talgalkoholsulfat mit einer C-Kettenverteilung  $C_{16} : C_{18}$  von ca. 1 : 1 bzw. ein Rapsalkoholsulfat mit einem  $C_{18}$ -Anteil von mehr als 95 Gew.-%.

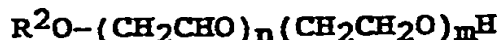
#### Hydrophobe Strukturbrecher

Als hydrophobe Strukturbrecher kommen insbesondere nichtionische Tenside in Betracht, die einen HLB-Wert im Bereich von 0,5 bis 10 aufweisen.

a) Im einzelnen fallen hierunter beispielsweise Fettalkohole und/oder Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II),



(II)



in der  $\text{R}^2$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,  $n$  für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und  $m$  für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

Hierbei handelt es sich um bekannte Tenside, die großtechnisch durch Propoxylierung und/oder Ethoxylierung von Fettalkoholen hergestellt werden. Typische Beispiele für Fettalkoholpolyglycoether, die im Sinne der Erfindung Verwendung als hydrophobe Strukturbrecher finden können, stellen Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 3 mol Propylenoxid und/oder 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische dar, wie sie beispielsweise durch Hochdruckhydrierung von Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese zugänglich sind. Vorzugsweise werden Addukte von 1 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische  $\text{C}_{12/18}$ - bzw.  $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettalkoholschnitte eingesetzt. Die Alkoxylierungsprodukte können dabei sowohl eine konventionelle, als auch insbesondere eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Fettalkoholpolyglycoether der genannten Art, die eine konventionell breite Homologenverteilung und einen niedrigen Alkoxylierungsgrad aufweisen, enthalten herstellungsbedingt einen signifikanten Anteil freien Fettalkohols, der bis zu 35 Gew.-% betragen kann. Dieser Umstand stellt für die Eignung derartiger Tenside jedoch keinesfalls einen Nachteil dar. Im Sinne einer bevorzugten Ausführungsform hat es sich vielmehr erwiesen, daß auch die freien Fettalkohole alleine als Strukturbrecher äußerst effektiv sind. So zeigt beispielsweise ein Produkt auf Basis 90 Gew.-% Talgalkoholsulfat und 10 Gew.-% Fettalkohol — vorzugsweise  $\text{C}_{12/18}$ - bzw.  $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettalkohol — eine besonders hohe Auflösegeschwindigkeit. Die Möglichkeit, daß auch freie Fettalkohole als Strukturbrecher eingesetzt werden können, ist in der allgemeinen Formel (II) berücksichtigt worden ( $n = 0, m = 0$ ).

a2) Als Strukturbrecher kommen weiterhin auch Alkyloligoglykoside der Formel (III) in Frage,



in der  $\text{R}^3$  für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{G}$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $p$  für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Alkyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 9013977 (Henkel) verwiesen.

Die Alkyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyloligoglykoside sind somit Alkyloligoglucoside. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkylrest  $\text{R}^3$  kann sich von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol und Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$  ( $\text{DP} = 1$  bis 3), die auf Basis von Kokosöl, Palmöl, Palmstearin, Palmkernöl oder Rindertalg hergestellt werden können und einen Anteil von weniger als 10 Gew.-% kürzerkettiger Homologe aufweisen.

Die Alkyloligoglykoside können auch in Abmischung mit Fettalkoholen eingesetzt werden. Für diesen Zweck eignen sich beispielsweise Rohprodukte, die noch herstellungsbedingt nichtumgesetzten Fettalkohol enthalten.

a3) Als hydrotrope Strukturbrecher eignen sich weiterhin Fettsäureester der Formel (IV),

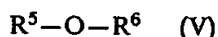


in der  $\text{R}^4\text{CO}$  für einen Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^5$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Glycerin- oder Oligoglycerinrest steht.

Typische Beispiele sind Ester der Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure sowie deren technischen Gemischen mit Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Glycerin und technischen Oligoglycerin-gemischen, die ihrerseits einen Eigenkondensationsgrad von durchschnittlich 2 bis 10 aufweisen können.

Soweit es sich um Glycerin- oder Oligoglycerinester handelt, können diese als Vollester, insbesondere jedoch als Partialester vorliegen. Vorzugsweise werden C<sub>16/18</sub>-Talgfettsäuremethylester eingesetzt.

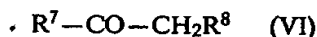
a4) Als weitere Möglichkeit können auch Dialkylether der Formel (V) eingesetzt werden,



in der R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

Auch hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Verfahren zu ihrer Herstellung, beispielsweise durch Kondensation von Fettalkoholen in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, sind beispielsweise aus Bull. Soc. Chim. France, 333 (1949), DE-A1 40 39 950 (Hoechst) sowie DE-A1 41 03 489 (Henkel) bekannt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind symmetrische Dialkylether bevorzugt, die 8 bis 12 Kohlenstoffatome in den Alkylresten aufweisen. Ein besonders rasches Strukturierungsvermögen weisen Dialkylether der Formel (V) auf, in der R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Octyl- und/oder 2-Ethylhexylreste stehen. Die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugten Dialkylether sind somit Di-n-Octylether und Di-2-ethylhexylether.

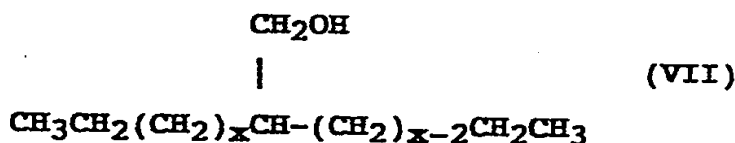
a5) Als hydrophobe Strukturbrecher eignen sich auch Fettketone der Formel (VI),



in der R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Alkylreste mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen stehen.

Fettketone stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Fettsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300°C unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Wasser pyrolysiert werden [DE-OS 25 53 900]. Typische Fettketone, die als hydrophobe Strukturbrecher in Betracht kommen, werden durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure sowie deren technischen Gemischen, beispielsweise C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Talgfettsäure, erhalten. Bevorzugt ist der Einsatz von Stearon (Pentatriacontanon-18).

a6) Zu den als Strukturbrecher geeigneten Substanzklassen zählen weiterhin auch Guerbetalkohole der Formel (VII),



in der x für Zahlen von 6 bis 16 steht. Hierbei handelt es sich um primäre, verzweigte Alkohole, die auf bekannte Weise durch basenkatalysierte Dimerisierung von Fettalkoholen hergestellt werden. Typische Beispiele stellen 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol und 2-Decyltetradecanol dar.

a7) Als weitere Strukturbrecher kommen schließlich gesättigte Kohlenwasserstoffe in Frage, wie sie üblicherweise als Ölkörper in vielen Produkten eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Paraffine, die eine Dichte von 0,81 bis 0,875 aufweisen.

Üblicherweise können die hydrophoben Strukturbrecher den anionischen Tensiden in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mischung — zugesetzt werden.

#### Polymere Verfestigungsmittel

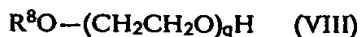
Sofern die in Betracht kommenden Strukturbrecher unter Normalbedingungen flüssig sind, stellt sich die Frage, auf welchem Wege sichergestellt werden kann, daß der Strukturbrecher im Anionensidkorn verbleibt, dieses dauerhaft strukturiert und nicht "ausblutet". Eine Vielzahl von Untersuchungen, die die Anmelderin hierzu durchgeführt hat, haben überraschenderweise gezeigt, daß das trockene Korn anionischer Tenside gegenüber den genannten flüssigen Strukturbrechern eine erstaunliche Aufsaugkraft besitzt. So lassen sich beispielsweise 5 bis 10, in Einzelfällen sogar bis zu 15 Gew.-% der flüssigen Strukturbrecher mit den anionischen Tensiden zu einem festen, leichtlöslichen Produkt verarbeiten, ohne daß der Strukturbrecher allmählich ausblutet und die Auflösengeschwindigkeit bei längerer Lagerung abnimmt.

Insbesondere dann, wenn den anionischen Tensiden jedoch größere Mengen (oberhalb 10 Gew.-%) der Strukturbrecher zugesetzt werden sollen, kann es von Vorteil oder auch unumgänglich sein, ein Ausbluten der Strukturbrecher zuverlässig zu verhindern. Dies kann durch Zusatz sogenannter polymerer Verfestigungsmittel geschehen:

b1) Als polymere Verfestigungsmittel kommen beispielsweise Polyethylenglycolether (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 500 000 in Betracht. Typische Beispiele sind Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 12 000 bis 100 000. Als besonders vorteilhaft hat sich in diesem Zusammenhang der Einsatz von PEG 12 000 und PEG 20 000 erwiesen.

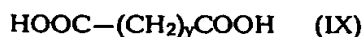
b2) Als polymere Verfestigungsmittel können des weiteren hochmolekulare Fettalkoholpolyglycolether der

Formel (VIII) eingesetzt werden,



in der  $R^8$  für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $q$  für Zahlen von 20 bis 100 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 20 bis 100 und vorzugsweise 50 bis 70 Mol Ethylenoxid an technische  $C_{16/18}$ -Talgalkohole.

b3) Als weitere polymere Verfestigungsmittel kommen Ester von Dicarbonsäuren der Formel (IX) in Betracht,



in der  $y$  für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 steht, mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen. Typische Beispiele sind Ester und Polyester der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure mit PEG 400, PEG 5000 und PEG 12 000. Produkte dieser Art zeichnen sich durch eine besonders vorteilhafte biologische Abbaubarkeit aus.

b4) Eine weitere Gruppe von geeigneten polymeren Verfestigungsmitteln stellen Umesterungsprodukte von Dialkylcarbonat mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen, dar. Typische Beispiele sind Umesterungsprodukte von Dimethylcarbonat mit PEG 400, PEG 5000 und PEG 12 000. Bei den Produkten handelt es sich üblicherweise um Mono/Di-Estergemische, die — der Statistik folgend — noch Anteile der Alkylreste des als Ausgangsmaterial verwendeten Dialkylcarbonats enthalten können.

b5) Als weitere polymere Verfestigungsmittel kommen schließlich Oligo- bzw. Polysaccharide mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000 in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyglucose oder Polysorbit.

Die polymere Verfestigungsmitteln können den hydrophoben Strukturbrechern in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% — bezogen auf die Strukturbrecher — zugesetzt werden. Obschon es grundsätzlich möglich ist, ternäre Mischungen aus anionischen Tensiden, hydrophoben Strukturbrechern und polymeren Verfestigungsmitteln zu leichtlöslichen Produkten zu verarbeiten, ist es doch i. a. vorteilhafter, zunächst die polymeren Verfestigungsmittel den Strukturbrechern zuzusetzen und diese präformierte Mischung nach Erhärtung mit den anionischen Tensiden weiterzuverarbeiten. Die ausgewählten Verfestigungsmittel können den hydrophoben Strukturbrechern zugesetzt werden, wobei eine innige Vermischung unter Rühren oder Kneten gegebenenfalls unter Erwärmen sichergestellt werden muß. Im Sonderfall, daß der Strukturbrecher ein Polyglycolether ist und das polymere Verfestigungsmittel ein PEG darstellt, kann die Mischung auch in-situ erzeugt werden, indem man ein Gemisch aus Fettalkohol und PEG gemeinsam alkoxyliert.

Die Erfindung schließt dabei die Erkenntnis ein, daß die polymeren Verfestigungsmittel auch bei einer weiteren mechanischen Verdichtung der erfindungsgemäßen anionischen Tenside (Extrusion etc.) vorteilhaft wirksam werden und beispielsweise eine Schmierwirkung hervorgerufen.

Für den Fall, daß eine besonders hohe Verfestigung der nichtionischen Tenside erforderlich ist und ein Ausbluten der hydrophoben Strukturbrecher über einen sehr langen Zeitraum verhindert werden muß, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den polymeren Verfestigungsmitteln langkettige Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise  $C_{16/18}$ -Talgfettsäure zuzusetzen.

#### Einsatzform der anionischen Tenside

Die anionischen Tenside können in Form wäßriger Pasten oder trockener Pulver eingesetzt und anschließend mit den Strukturbrechern und gegebenenfalls den polymeren Verfestigungsmitteln behandelt werden.

Üblicherweise werden anionische Tenside durch Umsetzung entsprechender Ausgangsstoffe mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure zu sauren Schwefelsäurehalbestern oder Sulfonsäuren umgesetzt, die anschließend mit wäßrigen Basen neutralisiert und gegebenenfalls hydrolysiert werden. Die hierbei resultierenden wäßrigen Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-% — bezogen auf die Paste — stellen im Sinne der Erfindung geeignete Ausgangsstoffe für die weitere Verarbeitung dar.

Die wäßrigen Pasten können auch als sprühgetrocknete Pulver eingesetzt werden, wie sie nach konventionellen Turmpulververfahren zugänglich sind. Eine Variante besteht darin, nicht die wäßrigen, neutralisierten Produkte einer Sprühtrocknung zu unterwerfen, sondern die sauren Sulfierprodukte zusammen mit wäßrigen Basen zu versprühen und somit in einem Schritt zu neutralisieren und zu trocknen. Im Sinne der Erfindung kommen anionischen Tenside sowohl in Form sprühneutralisierter, als auch sprüh- bzw. heißdampfgetrockneter Pulver als Ausgangsstoffe in Betracht. Zu Einzelheiten der Sprühtrocknung bzw. Sprühneutralisation von Tensiden sei auf ROEMPP Chemielexikon, 9. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1992, S. 4259/4260 verwiesen. Der bevorzugte Ausgangsstoff stellt — wie schon zuvor ausgeführt — Talgalkoholsulfat in Form wäßriger Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-%, oder sprühneutralisiertes bzw. sprühgetrocknetes Pulver dar.

#### Herstellung der leichtlöslichen Produkte

Zur Herstellung der leichtlöslichen anionischen Tensiden, muß eine Strukturierung des Tensidkorns erfolgen, zu der eine Einarbeitung und homogene Verteilung des gegebenenfalls verfestigten Strukturbrechers erforder-

lich ist. Dies kann auf verschiedensten Wegen erfolgen.

Eine besonders einfache Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, das anionische Tensid in Pulverform vorzulegen und mit der erforderlichen Menge des gegebenenfalls verfestigten Strukturbrechers innig zu vermischen. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Schaufelmischer der Fa. Lödige oder insbesondere Sprühmischer der Fa. Schugi von Vorteil, bei denen man das Aniontensid in der Mischkammer vorlegt und den hydrophoben Strukturbrecher gegebenenfalls gemeinsam mit dem polymeren Verfestigungsmittel aufdüst. Ferner ist es möglich, die Trocknung der Aniontensidpasten und das Vermischen gleichzeitig in einem Wirbelschichttrockner durchzuführen. Es werden trockene, leichtlösliche Pulver erhalten, die — falls erforderlich — mit weiteren üblichen Waschmittelzusatzstoffen beaufschlagt und beispielsweise zu Waschmittel-Extrudaten verarbeitet werden können.

Als weitere Waschmittelzusatzstoffe kommen hierzu bei spielsweise Zeolithe, Phosphate, Polycarboxylate, Wasserglas, Soda, Natriumsulfat und dergleichen in Betracht.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die anionischen Tenside einer sogenannten SKET-Granulierung zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich in der Wirbelschicht erfolgt. Dabei können die anionischen Tenside vorzugsweise in Form wäßriger Pasten gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die SKET-Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350°C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der SKET-Granulierung eine Startmasse, beispielsweise das pulverförmige Aniontensid, der hydrophobe Strukturbrecher oder ein SKET-Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus der Aniontensid-Paste, wobei ange-trocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Aniontensid und Strukturbrecher umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Das Ergebnis ist ein Aniontensidkorn, das durch das Einbringen des Strukturbrechers feinst strukturiert bzw. segmentiert worden und daher besonders leicht wasser-löslich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die anionischen Tenside in Pulverform mit den gegebenenfalls verfestigten Strukturbrechern vermischt und die Mischung in einer Schneckenpresse homogenisiert und verfestigt. Die Extrusion erfolgt über eine Lochscheibe, so daß Preßstränge entstehen, die nach bekannten Verfahren zu Extrudaten oder Nadeln gewünschter Form und Abmessung mechanisch zerkleinert werden können. Extrudate dieser Form zeigen eine besonders hohe Auflösegeschwindigkeit und ein sehr gutes Einspülverhalten in der Waschmaschine.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die im Sinne der Erfindung erhältlichen anionischen Tenside zeigen eine hohe Kaltwasserlöslichkeit und ein leichtes Einspülverhalten in der Waschmaschine.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, die 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% — bezogen auf das Mittel — der erfindungsgemäßen anionischen Tenside mit verbesserter Löslichkeit enthalten können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen anionischen Tenside mit verbesserter Löslichkeit als Rohstoffe zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### I. Herstellung von Talgalkoholsulfat (TAS)

##### I.a. Herstellung einer C<sub>16/18</sub>-Talgalkoholsulfat-Paste

In einem kontinuierlich arbeitenden Fallfilmreaktor (Länge 120 cm, Querschnitt 1 cm, Eduktumsatz 600 g/h) mit Mantelkühlung und seitlicher SO<sub>3</sub>-Begasung wurden 1300 (5 mol) eines technischen Talgfettalkohols (Stenol® 1618, Verkaufsprodukt der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG) bei 45°C mit 420 g (5,25 mol) gasförmigem Schwefeltrioxid (5 Vol.-% in Luft) — entsprechend einem molaren Einsatzverhältnis Alkohol SO<sub>3</sub> = 1 : 1,05 — umgesetzt. Das saure Sulfierprodukt wurde kontinuierlich bei 80°C in eine 37 gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung eingetragen und dabei neutralisiert. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 10 eingestellt.

#### Kenndaten des Produktes

Aniontensidgehalt:	54,1 Gew.-%
Unsulfierte Anteile:	1,5 Gew.-%
Natriumsulfat:	0,7 Gew.-%
Wasser:	43,7 Gew.-%

#### I.b. Herstellung eines C<sub>16/18</sub>-Talgalkoholsulfat-Pulvers via Sprühneutralisation

Herstellvorschrift I.a.) wurde wiederholt. Das saure Sulfierprodukt wurde jedoch zusammen mit 55 gew.-%iger Natriumhydroxidlösung bei 70°C durch zwei separate Düsen in ein Reaktionsrohr versprüht und im Luftgegenstrom gleichzeitig neutralisiert und bis auf einen Restwassergehalt von < 1 Gew.-% getrocknet.

#### Kenndaten des Produktes

Aniontensidgehalt:	95,7 Gew.-%
Unsulfierte Anteile:	2,4 Gew.-%
Natriumsulfat:	1,9 Gew.-%

#### I.c. Herstellung eines C<sub>16/18</sub>-Talgalkoholsulfat-Pulvers via Sprühtrocknung

Die wäßrige Tensidpaste aus I.a.) wurde in einem Sprühturm der Fa. Niro-Atomizer in an sich bekannter Weise bei 270°C mit Luft im Gegenstrom versprüht und bis auf einen Restwassergehalt von < 1 Gew.-% getrocknet.

#### Kenndaten des Produktes

Aniontensidgehalt:	96,1 Gew.-%
Unsulfierte Anteile:	2,6 Gew.-%
Natriumsulfat:	1,3 Gew.-%

#### II. Strukturbrecher

In einer 2-l-Rührapparatur wurden 1000 g C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol-3EO-Addukt (Dehydol® LS3, Handelsprodukt Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) mit 0 bis 5 Gew.-% Polyethylenglycol eines Molgewichtes von 1000 bis 35 000 versetzt. Die Verfestigung der Produkte wurde über den Pourpoint bestimmt (vgl. Tab. 1):

Tabelle 1

Pourpoints (Pp) von Strukturbrechern

Nr.	M(PEG)	<u>c(PEG)</u> Gew.-%	<u>Pp</u> °C
II.a	-	0	< -5
II.b	1.000	3	27
II.c	6.000	3	43
II.d	12.000	3	47
II.e	20.000	1	43
II.f	20.000	3	47
II.g	35.000	1	45
II.h	35.000	3	49
II.i	35.000	5	51
II.k	100.000	3	52

**Legende:** M(PEG) : Durchschnittliches Molgewicht  
Polyethylenglycol (PEG)  
c(PEG) : Konzentration PEG bezogen auf  
nichtionisches Tensid

## III. Erfindungsgemäße Beispiele

## Herstellungsbeispiel H1

## Herstellung eines leichtlöslichen TAS-SKET-Granulats

Talgalkoholsulfat-Natriumsalz-Paste (gemäß I.a.) wurde über eine Düse in einer Anlage zur Granuliertrocknung (AGT) der Firma Glatt/FRG zusammen mit einer Mischung aus nichtionischem Tensid und polymerem Verfestigungsmittel (gemäß II.f) granuliert und gleichzeitig getrocknet.

## Kenndaten des Verfahrens

## Wirbelschicht

Durchmesser	400 mm
Fläche	0,13 m <sup>2</sup>
Luftgeschwindigkeit	3,8 m/s

## Temperatur

Bodenluft	132°C
Sichterluft	20°C
Luftaustritt	73°C

Luftstrom	1300 m <sup>3</sup> /h
Luftbeladung	11 g H <sub>2</sub> O/kg Luft

#### Durchsatz

Talgalkoholsulfat-Paste	38 kg/h
Strukturbrecher	2 kg/h
Startmasse (SKET-Granulat)	20 kg

#### Kenndaten des Produktes

Aniontensidgehalt	86 Gew.-%
Wassergehalt	< 1 Gew.-%
Schüttgewicht	620 g/l

#### Siebanalyse

> 1,6 mm	9,8 Gew.-%
0,8 mm	45,2 Gew.-%
0,6 mm	22,1 Gew.-%
0,4 mm	17,3 Gew.-%
0,2 mm	4,8 Gew.-%
< 0,1 mm	0,8 Gew.-%

Es wurde ein staubfreies und nicht klebendes Granulat mit hohem Tensidanteil erhalten.

#### Herstellungsbeispiel H2

##### Herstellung eines leichtlöslichen TAS-Pulvers

In einem Flugschirmischer der Fa. Lödige wurden 20 kg TAS-Pulver ex Sprühtrocknung (Lc) mit 2 kg des Strukturbrecher II.f) zu einem trockenen Pulver verarbeitet.

#### Herstellungsbeispiel H3

##### Herstellung eines leichtlöslichen TAS-Granulats

Eine Mischung aus 90 Gew.-% Talgalkoholsulfat-Pulver via Sprühneutralisation (Lb) und 10 Gew.-% Strukturbrecher, nämlich C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol (Lorol® Spezial, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) wurden in einer Schneckenpresse durch eine Lochscheibe (Durchmesser der Löcher 1,1 mm) extrudiert und die resultierenden Stränge anschließend zu einem körnigen Granulat verarbeitet.

#### Herstellungsbeispiel H4

##### Herstellung eines leichtlöslichen TAS-Waschmittel-Granulats

a) In einem Sprühmischer der Fa. Schugi wurden 2 kg des Strukturbrechers II.f auf 20 kg sprühneutralisiertes Talgalkoholsulfat-Pulver (Lb) aufgedüst. Die resultierende Mischung wurde in die folgende Universalwaschmittelrezeptur eingesetzt.

b) Eine handelsübliche Universalwaschmittelrezeptur der Zusammensetzung

22 Gew.-% TAS-Pulver ex Sprühneutralisation (Lb)/ Strukturbrecher (II.f)
5 Gew.-% Niotensid (Talgalkohol-40EO-Addukt)
35 Gew.-% Zeolith A
16 Gew.-% Natriumperborat
7 Gew.-% Wasserglas
15 Gew.-% Hilfsstoffe

wurde in einer Schneckenpresse extrudiert, anschließend durch eine Lochscheibe (Durchmesser der Löcher 1,1 mm) extrudiert und die resultierenden Stränge anschließend zu einem körnigen Granulat verarbeitet.



## IV. Vergleichsprodukte

## Vergleichsprodukt VP1

Analog Herstellbeispiel H1 wurde ein TAS-SKET-Granulat durch gleichzeitige Trocknung und Granulierung von 38 kg/h Talgalkoholsulfat-Natriumsalz-Paste (gemäß I.a.) und 5 kg/h Soda hergestellt.

## Vergleichsprodukt VP2

Talgalkoholsulfat-Pulver ex Sprühneutralisation (I.b).

## Vergleichsprodukt VP3

Analog Herstellbeispiel H3 wurde ein Talgalkoholsulfat-Pulver via Sprühneutralisation, extrudiert und granuliert.

## Vergleichsprodukt VP4

Analog Herstellbeispiel H4 wurde eine handelsübliche Universalwaschmittelrezeptur der Zusammensetzung

22 Gew.-% TAS-Pulver ex Sprühneutralisation (I.b)

5 Gew.-% Niotensid (Talgalkohol-40EO-Addukt)

35 Gew.-% Zeolith A

16 Gew.-% Natriumperborat

7 Gew.-% Wasserglas

15 Gew.-% Hilfsstoffe

extrudiert und granuliert.

## IV. Löslichkeitsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Löslichkeit wurden jeweils 10 g der erfindungsgemäßen Feststoffe bzw. die Vergleichssubstanzen in jeweils 100 ml Wasser (30°C, 16°d) gelöst bzw. dispergiert. Nach 30, 120 und 300 s wurden die Lösungen bzw. Dispersionen abfiltriert, der Rückstand getrocknet und ausgewogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

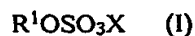
Löslichkeitsversuche (Prozentangaben in Gew.-%)

Bsp.	Produkt nach	Rückstand (%) nach		
		30 s	120 s	360 s
1	H1	39,2	32,4	20,6
2	H2	53,6	49,7	47,2
3	H3	45,6	33,5	27,9
4	H4	47,2	31,6	15,2
V1	VP1	84,5	72,1	70,7
V2	VP2	97,2	88,9	88,1
V3	VP3	80,1	78,5	77,9
V4	VP4	73,8	66,8	66,4

# Patentansprüche

1. Anionische Tenside mit verbesserter Löslichkeit, dadurch erhältlich, daß man schwerlösliche anionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten,  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid-(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird, zusammen mit einem hydrophoben Strukturbrecher und gegebenenfalls einem polymeren Verfestigungsmittel in an sich bekannter Weise zu einem Pulver verarbeitet oder in stückige Form bringt.

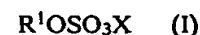
2. Anionische Tenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwerlösliche anionische Tenside Fettalkoholsulfate der Formel (I) einsetzt,



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

3. Verfahren zur Herstellung anionischer Tenside mit verbesserter Löslichkeit, bei dem man schwerlösliche anionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten,  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird, zusammen mit einem hydrophoben Strukturbrecher und gegebenenfalls einem polymeren Verfestigungsmittel in an sich bekannter Weise zu einem Pulver verarbeitet oder in stückige Form bringt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Tenside Fettalkoholsulfate der Formel (I) einsetzt,

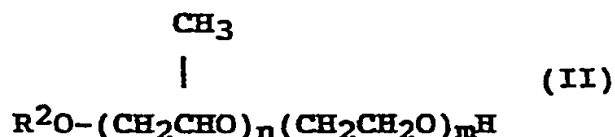


in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholsulfate der Formel (I) einsetzt, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Natrium steht.

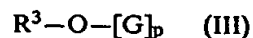
6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert im Bereich von 0,5 bis 10 einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher Fettalkohole und/oder Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II) einsetzt,



in der  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und m für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher Alkyloligoglykoside der Formel (III) einsetzt,



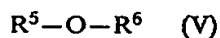
in der  $R^3$  für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher Fettsäureester der Formel (IV) einsetzt,



in der  $R^4\text{CO}$  für einen Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^5$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Glycerin- oder Oligoglycerinrest steht.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher Dialkylether der Formel (V) einsetzt,



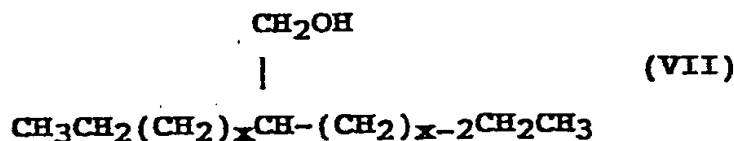
in der  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher Fettketone der Formel (VI) einsetzt,



in der  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen stehen.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher Guerbetalkohole der Formel (VII) einsetzt,



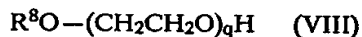
in der x für Zahlen von 6 bis 16 steht.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophobe Strukturbrecher gesättigte Kohlenwasserstoffe einsetzt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den anionischen Tensiden die hydrophoben Strukturbrecher in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die Mischung — zusetzt.

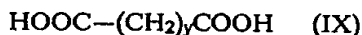
15. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 500 000 einsetzt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel hochmolekulare Fettalkoholpolyglycolether der Formel (VIII) einsetzt,



in der  $R^8$  für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 20 bis 100 steht.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Ester von Dicarbonsäuren der Formel (IX),



in der y für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 steht, mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen, einsetzt.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Umesterungsprodukte von Dialkylcarbonat mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen, einsetzt.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Oligo- bzw. Polysaccharide mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000 einsetzt.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man den nichtionischen Tensiden die polymeren Verfestigungsmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — zusetzt.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die anionischen Tenside in Form wäßriger Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-% — bezogen auf die Paste — einsetzt.

22. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die anionischen Tenside in Form sprühneutralisierter bzw. sprühgetrockneter Pulver einsetzt.

23. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die anionischen Tenside mit den hydrophoben Strukturbrechern und gegebenenfalls den polymeren Verfestigungsmitteln in einem Mischer zu einem trockenen Pulver verarbeitet.

24. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die anionischen Tenside mit den hydrophoben Strukturbrechern und gegebenenfalls den polymeren Verfestigungsmitteln nach dem SKET-Granuliertverfahren zu einem trockenen Granulat verarbeitet.

25. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die anionischen Tenside mit den hydrophoben Strukturbrechern und gegebenenfalls den polymeren Verfestigungsmitteln in einer Schneckenpresse zu einem trockenen Extrudat verarbeitet.

26. Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf das Mittel — anionischer Tenside mit verbesserter Löslichkeit gemäß Anspruch 1.

27. Verwendung von anionischen Tensiden mit verbesserter Löslichkeit gemäß Anspruch 1 als Rohstoffe zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**